

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109808

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/14
B24B 37/00
H01L 21/304

(21)Application number : 10-286350

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1998

(72)Inventor : KOYAMA NAOYUKI
ASHIZAWA TORANOSUKE
YOSHIDA MASATO

(54) POLISHING AGENT FOR CMA AND POLISHING OF SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing agent for CMP, which can be easily disposed of when it becomes a waste, can polish the surface of a substrate such as a silicon oxide film at a high rate without scratching, and can show a ratio of the rate of polishing a silicon oxide film to that of polishing a silicon nitride film of 10 or greater; and to provide a method for polishing a substrate therewith.

SOLUTION: There are provided a polishing agent for CMP, comprising cerium oxide particles, a dispersant, a biodegradable additive and water, or comprising a cerium oxide slurry containing cerium oxide particles, a dispersant, and water and an additive solution containing a biodegradable additive and water, wherein the biodegradable additive is a nonionic biodegradable polymer; and a method for polishing a substrate, comprising pressing a substrate on which a film to be polished has been formed against the polishing cloth of a polishing surface plate and moving the substrate and the surface plate to polish the film to be polished while feeding the polishing agent for CMP into a space between the film to be polished and the polishing cloth.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The CMP abrasive material containing a cerium oxide particle, a dispersant, the additive that has biodegradability, and water.

[Claim 2] The CMP abrasive material according to claim 1 whose additive which has biodegradability is the Nonion nature biodegradable polymer.

[Claim 3] The CMP abrasive material characterized by consisting of the cerium oxide slurry and the Nonion nature biodegradable polymer containing a cerium oxide particle, a dispersant, and water, and addition liquid containing water.

[Claim 4] A CMP abrasive material claim 1 whose ratio (an oxidation silicon film polish rate / silicon nitride film polish rate) of an oxidation silicon film polish rate and a silicon nitride film polish rate is ten or more - given [3 each] in a term.

[Claim 5] The polish approach of the substrate which grinds the film which moves a substrate and a turn table relatively and grinds them while pressing the substrate in which the film to grind was formed against the abrasive cloth of a turn table, pressurizing it and supplying a CMP abrasive material according to claim 1 to 4 between the polish film and abrasive cloth.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polish approach of the substrate which used the CMP (chemical mechanical polishing) abrasive material used in the formation process of shallow trench separation etc., and these CMP abrasive material about the polish approach used for a semiconductor device manufacturing technology a flat chemically-modified [on the front face of a substrate] degree, especially a flat chemically-modified [of an interlayer insulation film] degree.

[0002]

[Description of the Prior Art] In current super-*****, it is in the inclination which raises packaging density, and various ultra-fine processing technology is studied and developed. The design rule is already the order of a subhalf micron. A CMP technique is in one of the techniques currently developed in order to satisfy the demand of such severe detailed-izing. In the production process of a semiconductor device, since this technique can carry out flattening of the exposed layer thoroughly, can mitigate the burden of an exposure technique and can stabilize the yield, for example, in case flattening of an interlayer insulation film, shallow trench separation, etc. are performed, it is a technique which becomes indispensable.

[0003] It sets to the production process of a semiconductor device conventionally, and they are plasma CVD (Chemical Vapor Deposition, chemical vapor deposition) and low voltage. - Generally the abrasive material of a colloidal silica system was examined as a CMP abrasive material for carrying out flattening of the inorganic insulator layer layer, such as an oxidation silicon insulator layer formed by approaches, such as CVD. The abrasive material of a colloidal silica system carries out grain growth of the silica particle by the approach of pyrolyzing a silicic acid tetrachloride, and is manufacturing by performing pH adjustment.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the polish rate of an inorganic insulator layer did not have sufficient rate, but such an abrasive material had a technical technical problem called a low polish rate in utilization. LOCOS (silicon partial oxidation) was used for the isolation in an integrated circuit in the generation beyond design rule 0.5micrometer. When a processing dimension makes it detailed further after that, the technique in which isolation width of face is narrow is required, and shallow trench separation is used. In shallow trench separation, in order to use CMP in order to remove the oxidation silicon film of the excess which formed membranes on the substrate, and to stop polish, the stopper film with a slow polish rate is formed in the bottom of the oxidation silicon film. Silicon nitride etc. is used for the stopper film and it is desirable for the polish velocity ratio of the oxidation silicon film and the stopper film to be large. It did not have the property that the abrasive material of the conventional colloidal silica system has the polish velocity ratio of the above-mentioned oxidization silicon film and the stopper film as small as about three, and it is equal to practical use as an object for shallow trench separation.

[0005] On the other hand, the cerium oxide abrasive material is used as glass surface abrasive materials, such as a photo mask and a lens. A cerium oxide particle has a low degree of hardness compared with a silica particle or an alumina particle, therefore since a blemish cannot go into a polish front face easily, it is useful to finishing mirror polishing. However, since the dispersant containing sodium salt is used for a glass surface polishing-acids-ized cerium abrasive material, it is inapplicable as an abrasive material for semi-conductors as it is.

[0006] Moreover, processing of industrial waste has social-problem-ized recently. Recycle is difficult for a CMP abrasive material, and the CMP abrasive material after an activity is discarded as industrial waste. Since

the polish particle contained in CMP abrasive material waste fluid cannot carry out sewage treatment as it is, it is necessary to separate it with waste water. Although dissociating from waste water is desirable also as for an additive when the additive is added into the CMP abrasive material in addition to the polish particle, the actual condition is deficient in simple separation technology.

[0007] Waste fluid processing is easy for this invention, there is no blemish, it can grind polished surfaces-ed, such as oxidation silicon film, at a high speed, and the polish approach of the substrate which used the CMP abrasive material which makes the ratio of an oxidation silicon film polish rate and a silicon nitride film polish rate ten or more, and these CMP abrasive material is offered.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The CMP abrasive material of this invention contains a cerium oxide particle, a dispersant, the additive that has biodegradability, and water. The additive which has biodegradability has the desirable Nonion nature biodegradable polymer. The CMP abrasive material of this invention can be adjusted from the cerium oxide slurry and the Nonion nature biodegradable polymer containing a cerium oxide particle, a dispersant, and water, and the addition liquid containing water. Other components can be contained in a CMP abrasive material. As for the ratio (an oxidation silicon film polish rate / silicon nitride film polish rate) of an oxidation silicon film polish rate and a silicon nitride film polish rate, it is desirable that it is ten or more. The polish approach of the substrate of this invention is characterized by grinding the film which moves a substrate and a turn table relatively and grinds them, pressing the substrate in which the film to grind was formed against the abrasive cloth of a turn table, pressurizing it, and supplying the aforementioned CMP abrasive material between the polish film and abrasive cloth.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Generally cerium oxide is obtained by oxidizing the cerium compound of a carbonate, a nitrate, a sulfate, and an oxalate. Although high-speed polish is so possible that crystallinity is so good that the cerium oxide abrasive material used for polish of the oxidation silicon film formed with a TEOS-CVD method etc. has a large diameter of a primary particle and there are few crystal strains, there is an inclination for a polish blemish to tend to enter. Then, although the cerium oxide particle used by this invention does not limit the manufacture approach, as for the diameter of cerium oxide microcrystal, it is desirable that it is [5nm or more] 300nm or less. Moreover, since it is used for semiconductor chip polish, as for the content of alkali metal and halogens, it is desirable to hold down to 10 ppm or less among a cerium oxide particle.

[0010] In this invention, the oxidation style by baking or the hydrogen peroxide can be used as an approach of producing cerium oxide powder. 350 degrees C or more 900 degrees C or less of burning temperature are desirable. Since the cerium oxide particle manufactured by the above-mentioned approach is condensed, grinding mechanically is desirable. As the grinding approach, the wet-grinding approach by the dry grinding by a jet mill etc., a planet bead mill, etc. is desirable. The jet mill is explained to 527-532 pages of the 5 volume [of chemical-industry collected works / 6th] No. (1980).

[0011] The CMP abrasive material in this invention distributes the constituent which consists of the cerium oxide particle and dispersant which have the above-mentioned description, and water, and is obtained by adding the additive which has biodegradability further. Here, although there is no limit in the concentration of a cerium oxide particle, 0.5-% of the weight or more 20 or less % of the weight of the range is desirable from the ease of dealing with it of dispersion liquid. Moreover, as a dispersant, since it is used for semiconductor chip polish, as for the content of alkali metal, such as sodium ion and potassium ion, and a halogen, and sulfur, it is desirable to hold down to 10 ppm or less, for example, its Taka molecular dispersion agent which contains acrylic-acid ammonium salt as a copolymerization component is desirable. Moreover, two or more kinds of dispersants including at least one kind chosen from the Taka molecular dispersion agent which contains acrylic-acid ammonium salt as a copolymerization component, water-soluble anion nature powder, a water-soluble nonionic dispersant, water-soluble cation nature powder, and a water-soluble both-sexes dispersant may be used.

[0012] As water-soluble anion nature powder, for example Lauryl sulfuric-acid triethanolamine, A lauryl ammonium sulfate, polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric-acid triethanolamine, A special polycarboxylic acid mold macromolecule dispersant etc. is mentioned. As a water-soluble nonionic dispersant For example, the polyoxyethylene lauryl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether, The polyoxyethylene higher-alcohol ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, The polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyalkylene alkyl ether, A polyoxyethylene derivative,

polyoxyethylene sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, polyoxyethylenesorbitan monostearate, Polyoxyethylene sorbitan tristearate, polyoxyethylene sorbitan monooleate, Polyoxyethylene sorbitan trioleate, tetra-oleic acid polyoxyethylene sorbitol, Polyethylene glycol monolaurate, polyethylene-glycol monostearate, Polyethylene-glycol distearate, polyethylene-glycol monooleate, Polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene hydrogenated castor oil, an alkyl alkanol amide, etc. are mentioned. As water-soluble cation nature powder Coconut amine acetate, stearyl amine acetate, etc. are mentioned. For example, as a water-soluble both-sexes dispersant For example, a lauryl betaine, a stearyl betaine, lauryl dimethylamine oxide, 2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolium betaine, etc. are mentioned. A dispersant may be the thing of biodegradability.

[0013] These dispersant additions have the range desirable to the dispersibility of the particle in a slurry and sedimentation prevention, and a pan below the 2.0 weight sections from the relation between a polish blemish and a dispersant addition more than the 0.01 weight sections to the cerium oxide particle 100 weight section. As for the molecular weight of a dispersant, 100-50,000 are desirable, and 1,000-10,000 are more desirable. It is because viscosity becomes high and the preservation stability of a CMP abrasive material falls, when the molecular weight of a dispersant is less than 100, the oxidation silicon film or a silicon nitride film is ground, sufficient polish rate is not obtained but the molecular weight of a dispersant exceeds 50,000. As an approach of making these cerium oxide particles distributing underwater, a homogenizer, an ultrasonic disperser, a wet ball mill, etc. can be used other than distributed processing by the usual agitator. In this way, as for the mean particle diameter of the cerium oxide particle in the produced CMP abrasive material, it is desirable that it is 0.01 micrometers - 1.0 micrometers. It is because it becomes easy to attach a blemish to the film which will be ground if a polish rate becomes it low that the mean particle diameter of a cerium oxide particle is less than 0.01 micrometers too much and 1.0 micrometers is exceeded.

[0014] On the additive which has biodegradability, moreover, (a) azaserine, an asparagine, An aspartic acid, 2-aminobutyric acid, 4-aminobutyric acid, an alanine, the beta-alanine, Alloisoleucine, the allothreonine, an isoleucine, ethionine, ergothioneine, Canavanine, S -(carboxymethyl)- A cysteine, a glycine, a glutamine, Glutamic acid, a sarcosine, cystathionine, a cystine, a cysteine, Cysteic acid, citrulline, beta -(3, 4-dihydroxy phenyl)- Alanine, 3, 5-diiodotyrosine, a serine, a taurine, a thyroxine, a tryptophan, A threonine, a norvaline, a norleucine, a valine, a histidine, 4-hydroxyproline, A phenylalanine, a proline, homoserine, a methionine, 1-methyl histidine, The polyamino acid which makes a configuration unit at least one sort of amino acid chosen from 3-methyl histidine, a lanthionine, and a leucine, and its derivative, (b) Starch, glycogen, a trichosanthes seed, a laminaran, a dextran, Polysaccharide, such as an inulin, levan, curdlan, and a pullulan, a carboxymethyl cellulose, Polysaccharide derivatives, such as hydroxypropylcellulose and hydroxyethyl cellulose, (c) A polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, An alkyl polyethylene glycol, an alkenyl polyethylene glycol, A polyethylene glycol alkyl ether, the polyethylene-glycol alkenyl ether, An alkyl polyethylene glycol alkyl ether, the alkyl polyethylene-glycol alkenyl ether, An alkenyl polyethylene glycol alkyl ether, the alkenyl polyethylene-glycol alkenyl ether, An alkyl polypropylene glycol, an alkenyl polypropylene glycol, Polypropylene-glycol alkyl ether, the polypropylene-glycol alkenyl ether, Alkyl polypropylene-glycol alkyl ether, the alkyl polypropylene-glycol alkenyl ether, Alkenyl polypropylene-glycol alkyl ether, the alkenyl polypropylene-glycol alkenyl ether (as an alkyl group and an alkenyl radical) A carbon number from 1 to 8 Polyvinyl alcohol and its derivative, and (d) and (A) vinyl alcohol, (B) The thing of the Nonion nature can be used out of the polyvinyl alcohol system copolymer which makes a constituent at least one sort chosen from a vinyl formal, a vinyl acetal, the vinyl isobutyl ether, and vinyl pyrrolidone. The additive addition which has such biodegradability has the range desirable to the dispersibility of the particle in a CMP abrasive material and sedimentation prevention, and a pan below the 1000 weight sections from the relation between a polish blemish and an additive addition more than the 0.01 weight sections to the cerium oxide particle 100 weight section. Moreover, as for the molecular weight of the additive which has biodegradability, 100-500,000 are desirable, and 1,000-50,000 are desirable. It is because viscosity becomes high and the preservation stability of a CMP abrasive material falls, when the molecular weight of an additive is less than 100, the oxidation silicon film or a silicon nitride film is ground, sufficient polish rate is not obtained but the molecular weight of an additive exceeds 500,000.

[0015] Since a cerium oxide particle will not condense if saved as a CMP abrasive material which divided the cerium oxide slurry which consists of a cerium oxide particle, a dispersant, and water, and the addition liquid

which consists of the additive and water which have biodegradability, the increase of preservation stability, generating prevention of a polish blemish, and stabilization of a polish rate are obtained, and it is desirable. In case a substrate is polished by the above-mentioned CMP abrasive material, the approach of supplying addition liquid on a turn table independently with a cerium oxide slurry, and mixing it on a turn table, or mixing with a cerium oxide slurry just before polish, and supplying on a turn table is taken.

[0016] Although the CMP abrasive material of this invention may use the above-mentioned CMP abrasive material as it is, it can add additives, such as N,N-diethylethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, and aminoethylethanolamine, and can be made into a CMP abrasive material.

[0017] As the production approach of an inorganic insulator layer that the CMP abrasive material of this invention is used, a low voltage CVD method, a plasma-CVD method, etc. are mentioned. The oxidation silicon film formation by the low voltage CVD method is oxygen:O₂ as mono-silane:SiH₄ and a source of oxygen as a source of Si. It uses. This SiH₄-O₂ It is obtained by making system oxidation reaction perform at low temperature 400 degrees C or less. Depending on the case, it heat-treats at 1000 degrees C or the temperature not more than it after CVD. When [at which surface flattening by the elevated-temperature reflow is attained] doping Lynn:P to accumulate, it is SiH₄-O₂-PH₃. It is desirable to use system reactant gas. A plasma-CVD method has the advantage which can perform the chemical reaction which needs an elevated temperature at low temperature under the usual thermal equilibrium. Two, a capacity-coupling mold and an inductive-coupling mold, are mentioned to a plasma evolution method. As reactant gas, they are SiH₄ and TEOS-O₂ which used for the source of Si the SiH₄-N₂ O system gas which used N₂ O as a source of oxygen, and a tetra-ethoxy silane (TEOS) as a source of Si. System gas (TEOS-plasma-CVD method) is mentioned. 250 degrees C - 400 degrees C and reaction pressure have [substrate temperature] the desirable range of 67-400Pa. Thus, elements, such as Lynn and boron, may be doped by the oxidation silicon film of this invention. Silicon nitride film formation according to a low voltage CVD method similarly is ammonia:NH₃ as dichloro silane:SiH₂ Cl₂ and a nitrogen source as a source of Si. It uses. This SiH₂ Cl₂-NH₃ It is obtained by making system oxidation reaction perform at a 900-degree C elevated temperature. A plasma-CVD method is NH₃ as SiH₄ and a nitrogen source as a source of Si as reactant gas. Used SiH₄-NH₃ System gas is mentioned. Substrate temperature has 300 degrees C - desirable 400 degrees C.

[0018] The substrate with which the oxidation silicon membrane layer or the silicon nitride membrane layer was formed as a substrate on semi-conductor substrates, such as a circuit element, a semi-conductor substrate of the phase where the circuit pattern was formed, and a semi-conductor substrate of the phase where the circuit element was formed, can be used. By grinding the oxidation silicon membrane layer or silicon nitride membrane layer formed on such a semi-conductor substrate by the above-mentioned CMP abrasive material, the irregularity of an oxidation silicon membrane layer front face can be canceled, and it can consider as a smooth field over the whole semi-conductor substrate surface. Moreover, it can be used also for shallow trench separation. In order to use it for shallow trench separation, it is required for the ratio of an oxidation silicon film polish rate and a silicon nitride film polish rate, and an oxidation silicon film polish rate / silicon nitride film polish rate to be ten or more. In case this ratio has the small difference of an oxidization silicon film polish rate and a silicon nitride film polish rate and carries out shallow trench separation less than by ten, it is because it becomes impossible to stop polish by the position. When this ratio is ten or more, the polish rate of a silicon nitride film becomes still smaller, and a halt of polish becomes easy, and it is suitable by shallow trench separation. Moreover, in order to use it for shallow trench separation, it is required at the time of polish for there to be little generating of a blemish. Here, the common polish equipment which has an electrode holder holding a semi-conductor substrate and the surface plate (the motor which can change a rotational frequency is attached) which stuck abrasive cloth (pad) as equipment to grind can be used. As abrasive cloth, a common nonwoven fabric, foaming polyurethane, a porosity fluororesin, etc. can be used, and there is especially no limit. Moreover, it is desirable to perform recessing in which a CMP abrasive material accumulates to abrasive cloth. The pressure which the rotational speed of a surface plate has the desirable low revolution of 200 or less rpm so that a semi-conductor substrate may not jump out, and is put on a semi-conductor substrate although there is no limit in polish conditions is 1kg/cm² so that a blemish may not occur after polish. The following is desirable. While grinding, a slurry is continuously supplied to abrasive cloth with a pump etc. Although there is no limit in this amount of supply, it is desirable that the front face of abrasive cloth is always covered by the slurry.

[0019] the semi-conductor substrate after polish termination -- a stream -- it is desirable to make it dry, after

discarding the waterdrop which adhered on the semi-conductor substrate after washing in inside using the spin dryer etc. well. Thus, after forming the Shache Law trench by which flattening was carried out, by forming aluminum wiring on an oxidation silicon insulator layer layer, using the above-mentioned CMP abrasive material after forming an oxidation silicon insulator layer by the above-mentioned approach again, and grinding between the wiring and on wiring, the irregularity on the front face of an insulator layer is canceled, and it considers as a smooth field over the whole semi-conductor substrate surface. this process -- predetermined number ***** -- by things, the semi-conductor of a desired number of layers is manufactured. When actually grinding, by eight or less pH, the charge of an oxidation silicon membrane layer front face was charged in negative, and the charge of a silicon nitride membrane layer front face is just charged. Therefore, if the anionic additive of biodegradability used by this invention is used, an anionic additive with negative charge sticks to a silicon nitride membrane layer with positive charge preferentially, by reducing the polish rate of a silicon nitride membrane layer, an oxidization silicon film polish rate / silicon nitride film polish rate will increase, and it will be thought that it becomes suitable according to shallow trench separation.

[0020] The CMP abrasive material of this invention not only in the oxidation silicon film formed in the semi-conductor substrate Inorganic insulator layers, such as oxidation silicon film formed in the patchboard which has predetermined wiring, glass, and silicon nitride, Inorganic electric conduction film, such as optical glass, such as photo-mask lens prism, and ITO, The optical integrated circuit, the optical switching element, and optical waveguide which consists of glass and a crystalline substance ingredient, Semi-conductor single crystals, such as single crystals for optics, such as an end face of an optical fiber and a scintillator, a solid-state-laser single crystal, a sapphire substrate for blue laser LED, SiC and GaP, and GaAS, the glass substrate for magnetic disks, the magnetic head, etc. can be ground.

[0021]

[Example] Next, an example explains this invention.

(Production of a cerium oxide particle) 2kg of carbonic acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and about 1kg of powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 700 degrees C. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. It mixed with deionized water so that it might become 10 % of the weight of cerium oxide powder, and grinding processing was carried out for 120 minutes by 1400rpm using the horizontal-type wet super-microdispersion grinder. The cerium oxide particle was obtained by drying the obtained polish liquid at 110 degrees C for 3 hours. Observation according [this cerium oxide particle] to a transmission electron microscope showed that particle diameter is 10nm - 60nm and that the results of the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method were 39.5m² / g further.

[0022] (Production of a cerium oxide slurry) 3g (40 % of the weight) of polyacrylic acid ammonium salt water solutions and 2372g of deionized water of molecular weight 10,000 which copolymerized 125g of cerium oxide particles and the acrylic acid which were produced by the above-mentioned approach, and the methyl acrylate by 3:1 were mixed, and ultrasonic distribution was performed, stirring. An ultrasonic frequency is 40kHz and distributed in distributed time amount 10 minutes. The obtained slurry was filtered with the 0.8-micron filter, and 2% of the weight of the cerium oxide slurry (A-1) was obtained by adding deionized water further. pH of a cerium oxide slurry (A-1) was 8.5. When the laser diffraction type particle-size-distribution meter investigated the particle size distribution of a cerium oxide slurry (A-1), it turned out that mean particle diameter is as small as 0.20 micrometers. Moreover, the particle 1.0 micrometers or less was 95.0%.

[0023] (Production of addition liquid) 990g of deionized water was added to polyethylene-glycol 10g of molecular weight 5,000, and the addition liquid containing 1% of the weight of a polyethylene glycol was obtained.

[0024] (Polish of an insulator layer layer) An insulator layer side is turned down, a silicon wafer with a diameter [in which the oxidation silicon film produced by the TEOS-plasma-CVD method was formed] of 125mm is set to the electrode holder which stuck the adsorption pad for substrate installation on the surface plate which stuck the scouring pad made of porosity urethane resin, and polish loads are 300 g/cm². Weight was carried so that it might become. While the nozzle was adjusted and an above-mentioned cerium oxide slurry (solid content: 2 % of the weight) and addition liquid were dropped on the surface plate so that it might become 1 liquid just before delivery and a surface plate at the rate of 25 ml/min respectively, the surface plate was rotated for 2 minutes by 40rpm, and the insulator layer was ground. The wafer after polish was removed from the electrode holder, a

stream is sufficient and the ultrasonic washing machine washed for 20 more minutes after washing. The spin dryer removed waterdrop after washing and it was made to dry for 10 minutes with a 120-degree C dryer. Using optical interference type thickness measurement equipment, the thickness change before and behind polish was measured, and the polish rate was calculated. The silicon nitride film which similarly was produced with the low voltage CVD method instead of the oxidation silicon film produced by the TEOS-plasma-CVD method was ground on the same conditions, the thickness change before and behind polish was measured, and the polish rate was calculated. Moreover, it turned out that the silicon nitride film produced from the result of thickness measurement with the oxidation silicon film and low voltage CVD method which were produced by the TEOS-plasma-CVD method has thickness of homogeneity over the whole wafer surface. Moreover, in the visual observation under the light source of a mercury-vapor lamp, the blemish was not seen on an insulator layer front face.

[0025] (Assessment of biodegradability) Assessment of the biodegradability of an additive is JIS. K It carried out according to 6950. To the glass culture flask (300ml) equipped with view let, 200ml of active sludge suspension, 0.8ml (K₂ HPO₄:0.46%, and Na₂ HPO₄ and 12H₂ O:1.16%) of mineral salt liquid MgSO₄ and 7H₂ O:0.05%, FeCl₃ and 6H₂ O:0.01%, CaCl₂ and 2H₂ O:0.005%, and NH₄ Cl:0.1%, 1ml of sample **** was added and the decomposition trial was performed at 25 degrees C using the BOD measuring device equipped with the thermostat. BOD (biochemistry-oxygen demand) was measured with time for about 28 days. In order to amend the BOD value change by fluctuation of atmospheric pressure, the value which deducted blank value was made into the true BOD value. Whenever [biodegradation] was computed as /(true BOD value) (theoretical oxygen demand) x100.

[0026] As shown in an example and the example table 1 of a comparison, a cerium oxide slurry and addition liquid were prepared, the CMP abrasive material was produced, and the insulator layer layer was ground. The result is shown in a table 1. The biodegradability of the additive contained in the CMP abrasive material by this invention is understood that it is good and waste fluid processing is easy so that clearly from a table 1. Moreover, it is possible for there to be no blemish and to grind a substrate, and by using the CMP abrasive material of this invention and the polish approach of a substrate shows that the polish approach of the substrate which used the CMP abrasive material which makes the ratio of an oxidation silicon film polish rate / silicon nitride film polish rate ten or more, and these CMP abrasive material is acquired.

[0027]

[A table 1]

	実施例	比較例
添加液 : 500g	※リチレングリン 分子量 : 5,000 濃度 : 1.0%	※リチレングリン (アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1) 分子量 : 1万 濃度 : 1.0%
TEOS-プラズマCVD- 酸化珪素膜研磨速度 (nm/min)	150	200
低圧-CVD-窒化珪素膜 研磨速度 (nm/min)	5	4
研磨速度比 (酸化珪素膜研磨速度/ 窒化珪素膜研磨速度)	30	50
研磨傷	なし	なし
28日後の添加剤の 成分分解率	25%	0%

[0028]

[Effect of the Invention] Waste fluid processing is easy for a CMP abrasive material according to claim 1, and it is used suitable for the polish approach used for a semiconductor device manufacturing technology. A CMP abrasive material according to claim 2 does so effectiveness according to claim 1, and becomes possible [there being no blemish and grinding polished surfaces-ed, such as an oxidation silicon insulator layer, at a high speed

further,]. A CMP abrasive material according to claim 3 is excellent in the point of having improved preservation stability further. The CMP abrasive material according to claim 4 is suitable for shallow trench separation at the point which makes the ratio of an oxidation silicon insulator layer polish rate and a silicon nitride insulator layer polish rate ten or more further. The polish approach of a substrate according to claim 5 is excellent in there being no blemish and grinding the polished surface-ed of a substrate, and is used suitable for the polish approach used for a semiconductor device manufacturing technology.

[Translation done.]

POLISHING AGENT FOR CMA AND POLISHING OF SUBSTRATE

Patent number: JP2000109808
Publication date: 2000-04-18
Inventor: KOYAMA NAOYUKI; ASHIZAWA TORANOSUKE; YOSHIDA MASATO
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **International:** C09K3/14; B24B37/00; H01L21/304
- **European:**
Application number: JP19980286350 19981008
Priority number(s): JP19980286350 19981008

Report a data error here

Abstract of JP2000109808

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing agent for CMP, which can be easily disposed of when it becomes a waste, can polish the surface of a substrate such as a silicon oxide film at a high rate without scratching, and can show a ratio of the rate of polishing a silicon oxide film to that of polishing a silicon nitride film of 10 or greater; and to provide a method for polishing a substrate therewith. **SOLUTION:** There are provided a polishing agent for CMP, comprising cerium oxide particles, a dispersant, a biodegradable additive and water, or comprising a cerium oxide slurry containing cerium oxide particles, a dispersant, and water and an additive solution containing a biodegradable additive and water, wherein the biodegradable additive is a nonionic biodegradable polymer; and a method for polishing a substrate, comprising pressing a substrate on which a film to be polished has been formed against the polishing cloth of a polishing surface plate and moving the substrate and the surface plate to polish the film to be polished while feeding the polishing agent for CMP into a space between the film to be polished and the polishing cloth.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-109808
(P2000-109808A)

(43)公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テロート (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 5 8
			5 5 0 J
			5 5 0 M
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	、 H
H 0 1 L 21/304	6 2 1	H 0 1 L 21/304	6 2 1 D
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-286350

(22)出願日 平成10年10月8日 (1998.10.8)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 小山 直之

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 芦沢 寅之助

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 CMP研磨剤及び基板の研磨方法

(57)【要約】

【課題】廃液処理が容易で、酸化珪素膜等の被研磨面を、傷なく、高速に研磨することが可能で、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比を10以上にするCMP研磨剤、及びこれらCMP研磨剤を使用した基板の研磨方法を提供する。

【解決手段】酸化セリウム粒子、分散剤、生分解性を有する添加剤、及び水からなるCMP研磨剤で、生分解性を有する添加剤はノニオン性生分解性高分子であるCMP研磨剤。酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含む酸化セリウムスラリー及び生分解性を有する添加剤と水を含む添加液からなるCMP研磨剤。研磨する膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、CMP研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして研磨する膜を研磨する基板の研磨方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸化セリウム粒子、分散剤、生分解性を有する添加剤及び水を含有する CMP 研磨剤。

【請求項 2】生分解性を有する添加剤がノニオン性生分解性高分子である請求項 1 記載の CMP 研磨剤。

【請求項 3】酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含有する酸化セリウムスラリー及びノニオン性生分解性高分子と水を含有する添加液とからなることを特徴とする CMP 研磨剤。

【請求項 4】酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比（酸化珪素膜研磨速度／窒化珪素膜研磨速度）が 10 以上である請求項 1～3 各項記載の CMP 研磨剤。

【請求項 5】研磨する膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、請求項 1～4 記載の CMP 研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を相対的に動かして研磨する膜を研磨する基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造技術に使用される研磨方法に関し、基板表面の平坦化工程、特に層間絶縁膜の平坦化工程、シャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用される CMP（ケミカルメカニカルポリッシング）研磨剤及びこれら CMP 研磨剤を使用した基板の研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在の超々大規模集積回路では、実装密度を高める傾向にあり、種々の微細加工技術が研究、開発されている。既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化の要求を満足するために開発されている技術の一つに CMP 技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化し、露光技術の負担を軽減し、歩留まりを安定させることができるため、例えば、層間絶縁膜の平坦化、シャロー・トレンチ分離等を行う際に必須となる技術である。

【0003】従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ CVD（Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法）、低圧 CVD 等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための CMP 研磨剤として、コロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されていた。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、pH 調整を行って製造している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度をもたず、実用化には低研磨速度という技術課題があった。デザインルール 0.5 μm 以上の世代では、集積回路内の素子分離に LOCOS（シリコン局所酸化）が用いられ

ていた。その後さらに加工寸法が微細化すると素子分離幅の狭い技術が要求され、シャロー・トレンチ分離が用いられつつある。シャロー・トレンチ分離では、基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くために CMP が使用され、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の遅いストップ膜が形成される。ストップ膜には窒化珪素などが使用され、酸化珪素膜とストップ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。従来のコロイダルシリカ系の研磨剤は、上記の酸化珪素膜とストップ膜の研磨速度比が 3 程度と小さく、シャロー・トレンチ分離用としては実用に耐える特性を有していなかった。

【0005】一方、フォトリソマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって、研磨表面に傷が入りにくいことから、仕上げ鏡面研磨に有用である。しかしながら、ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤にはナトリウム塩を含む分散剤を使用しているため、そのまま半導体用研磨剤として適用することはできない。

【0006】また、最近では産業廃棄物の処理が社会問題化しつつある。CMP 研磨剤はリサイクルが難しく、使用後の CMP 研磨剤は産業廃棄物として廃棄される。CMP 研磨剤廃液中に含まれる研磨粒子はそのまま下水処理できないために廃水と分離する必要がある。CMP 研磨剤中に研磨粒子以外に添加剤が加えられている場合には、添加剤も廃水から分離するのが望ましいが、簡便な分離技術に乏しいのが現状である。

【0007】本発明は、廃液処理が容易で、酸化珪素膜等の被研磨面を、傷なく、高速に研磨することが可能で、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比を 10 以上にする CMP 研磨剤及びこれら CMP 研磨剤を使用した基板の研磨方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の CMP 研磨剤は、酸化セリウム粒子、分散剤、生分解性を有する添加剤及び水を含有する。生分解性を有する添加剤は、ノニオン性生分解性高分子が好ましい。本発明の CMP 研磨剤は、酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含有する酸化セリウムスラリー及びノニオン性生分解性高分子と水を含有する添加液とから調整することができる。CMP 研磨剤には、他の成分を含有することができる。酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比（酸化珪素膜研磨速度／窒化珪素膜研磨速度）は 10 以上であることが好ましい。本発明の基板の研磨方法は、研磨する膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、前記の CMP 研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を相対的に動かして研磨する膜を研磨することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】一般に酸化セリウムは、炭酸塩、

硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径が大きく、かつ結晶ひずみが少ないほど、すなわち結晶性が良いほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム結晶子径は5nm以上300nm以下であることが好ましい。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属及びハロゲン類の含有率は酸化セリウム粒子中10ppm以下に抑えることが好ましい。

【0010】本発明において、酸化セリウム粉末を作製する方法として焼成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は350℃以上900℃以下が好ましい。上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉砕することが好ましい。粉砕方法として、ジェットミル等による乾式粉砕や遊星ビーズミル等による湿式粉砕方法が好ましい。ジェットミルは例えば化学工業論文第6巻第5号(1980)527~532頁に説明されている。

【0011】本発明におけるCMP研磨剤は、例えば、上記の特徴を有する酸化セリウム粒子と分散剤と水からなる組成物を分散させ、さらに生分解性を有する添加剤を添加することによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液の取り扱いやすさから0.5重量%以上20重量%以下の範囲が好ましい。また、分散剤として、半導体チップ研磨に使用することから、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属及びハロゲン、イオウの含有率は10ppm以下に抑えることが好ましく、例えば、共重成分としてアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤が好ましい。また、共重成分としてアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤と水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれた少なくとも1種類を含む2種類以上の分散剤を使用してもよい。

【0012】水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、特殊ポリカルボン酸型高分子分散剤等が挙げられ、水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキ

シエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアルカノールアミド等が挙げられ、水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられ、水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。分散剤は生分解性のものであっても良い。

【0013】これらの分散剤添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。分散剤の分子量は、100~50,000が好ましく、1,000~10,000がより好ましい。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下するからである。これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。こうして作製されたCMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の平均粒径は、0.01μm~1.0μmであることが好ましい。酸化セリウム粒子の平均粒径が0.01μm未満であると研磨速度が低くなりすぎ、1.0μmを超えると研磨する膜に傷がつきやすくなるからである。

【0014】また、生分解性を有する添加剤には、

(a) アザセリン、アスパラギン、アスパラギン酸、2-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アラニン、β-アラニン、アロイソロイシン、アロトレオニン、イソロイシン、エチオニン、エルゴチオネイン、カナバニン、S-(カルボキシメチル)-システイン、グリシン、グルタミン、グルタミン酸、サルコシン、シスタチオニン、シスチン、システイン、システイン酸、シトルリン、β-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、3,5-ジヨードチロシン、セリン、タウリン、チロキシン、トリプトファン、トレオニン、ノルバリン、ノルロイシン、バリン、ヒスチジン、4-ヒドロキシプロリン、フェニルアラニン、プロリン、ホモセリン、メチオニン、

1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、ランチオニン、ロイシンから選ばれる少なくとも1種のアミノ酸を構成単位とするポリアミノ酸及びその誘導体、

(b) デンプン、グリコーゲン、カロニン、ラミナラン、デキストラン、イヌリン、レバン、カードラン、プルラン等の多糖類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の多糖類誘導体、(c) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、アルキルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコール、アルケニルポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル(アルキル基及びアルケニル基としては、炭素数が1から8まで)、ポリビニルアルコール及びその誘導体、(d) (A) ビニルアルコールと、

(B) ビニルホルマール、ビニルアセタール、ビニルイソブチルエーテル及びビニルピロリドンから選ばれる少なくとも１種を構成成分とするポリビニルアルコール系共重合体の中からノニオン性のものを使用することができる。これらの生分解性を有する添加剤添加量は、CMP研磨剤中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と添加剤添加量との関係から酸化セリウム粒子１００重量部に対して、０．０１重量部以上１０００重量部以下の範囲が好ましい。また生分解性を有する添加剤の分子量は、１００～５００，０００が好ましく、１，０００～５０，０００が好ましい。添加剤の分子量が１００未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、添加剤の分子量が５００，０００を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下するからである。

【0015】酸化セリウム粒子、分散剤、及び水からなる酸化セリウムスラリーと、生分解性を有する添加剤及び水からなる添加液とを分けたCMP研磨剤として保存すると酸化セリウム粒子が凝集しないため、保存安定性が増し、研磨傷の発生防止、研磨速度の安定化が得られて好ましい。上記のCMP研磨剤で基板を研磨する際に、添加液は、酸化セリウムスラリーと別々に研磨定盤上に供給し、研磨定盤上で混合するか、研磨直前に酸化セリウムスラリーと混合し研磨定盤上に供給する方法が

とられる。

【0016】本発明のCMP研磨剤は、上記CMP研磨剤をそのまま使用してもよいが、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加してCMP研磨剤とすることができる。

【0017】本発明のCMP研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン： SiH_4 、酸素源として酸素： O_2 を用いる。この $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ 系酸化反応を 400°C 以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後 1000°C またはそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン：Pをドーブするときには、 $\text{SiH}_4 - \text{O}_2 - \text{PH}_3$ 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた $\text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ 系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）をSi源に用いた $\text{TEOS} - \text{O}_2$ 系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力は $67 \sim 400\text{ Pa}$ の範囲が好ましい。このように、本発明の酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン： SiH_2Cl_2 、窒素源としてアンモニア： NH_3 を用いる。この $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{NH}_3$ 系酸化反応を 900°C の高温で行わせることにより得られる。プラズマCVD法は、反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、窒素源として NH_3 を用いた $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$ 系ガスが挙げられる。基板温度は $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0018】基板として、回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層を上記CMP研磨剤で研磨することによって、酸化珪素膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とすることができる。また、シャロー・トレンチ分離にも使用できる。シャロー・トレンチ分離に使用するためには、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比、酸化珪素膜研磨速度／窒化珪素膜研磨速度が10以上であることが必要である。この比が10未満では、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の差が小さく、シャロー・トレンチ分離をする際、所定の位置で研磨を停止することができなくなるためである。この比が10以上の場合は窒化珪素膜の研磨速度がさらに

小さくなって研磨の停止が容易になり、シャロー・トレンチ分離により好適である。また、シャロー・トレンチ分離に使用するためには、研磨時に傷の発生が少ないことが必要である。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはCMP研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しないように1kg/cm²以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0019】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化されたシャロー・トレンチを形成したあと、酸化珪素絶縁膜層の上に、アルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度上記方法により酸化珪素絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。実際に研磨を行う場合、例えばpH8以下では酸化珪素膜層表面の電荷は負に帯電し、窒化珪素膜層表面の電荷は正に帯電している。そのため本発明で用いる生分解性のアニオン性添加剤を使用すれば、負の電荷をもつアニオン性添加剤が優先的に、正の電荷を持つ窒化珪素膜層に吸着し、窒化珪素膜層の研磨速度を低減させることで、酸化珪素膜研磨速度/窒化珪素膜研磨速度が増大し、シャロー・トレンチ分離により好適になると考えられる。

【0020】本発明のCMP研磨剤は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

【0021】

【実施例】次に、実施例により本発明を説明する。

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム水和物2kg

10

20

30

40

50

を白金製容器に入れ、700℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。酸化セリウム粉末10重量%になるように脱イオン水と混合し、横型湿式超微粒分散粉碎機を用いて1400rpmで120分間粉碎処理をした。得られた研磨液を110℃で3時間乾燥することにより酸化セリウム粒子を得た。この酸化セリウム粒子は、透過型電子顕微鏡による観察から粒子径が10nm~60nmであること、さらにBET法による比表面積測定の結果が39.5m²/gであることがわかった。

【0022】（酸化セリウムスラリーの作製）上記の方法で作製した酸化セリウム粒子125gとアクリル酸とアクリル酸メチルを3:1で共重合した分子量10,000のポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液（40重量%）3gと脱イオン水2372gを混合し、攪拌をしながら超音波分散を行った。超音波周波数は40kHzで、分散時間10分で分散を行った。得られたスラリーを0.8ミクロンフィルターでろ過し、さらに脱イオン水を加えることにより2重量%の酸化セリウムスラリー（A-1）を得た。酸化セリウムスラリー（A-1）のpHは8.5であった。酸化セリウムスラリー（A-1）の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計で調べたところ、平均粒子径が0.20μmと小さいことがわかった。また、1.0μm以下の粒子が95.0%であった。

【0023】（添加液の作製）分子量5,000のポリエチレングリコール10gに脱イオン水990gを加え、1重量%のポリエチレングリコールを含む添加液を得た。

【0024】（絶縁膜層の研磨）多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼りつけた定盤上に、基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製した酸化珪素膜を形成した直径125mmのシリコンウエハを絶縁膜面を下にしてセットし、研磨荷重が300g/cm²になるように重りをのせた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：2重量%）と添加液を各々25ml/minの速度で送り、定盤の直前で1液になるようにノズルを調節して滴下しながら、定盤を40rpmで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、スピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定し、研磨速度を計算した。同様に、TEOS-プラズマCVD法で作製した酸化珪素膜の代わりに低圧CVD法で作製した窒化珪素膜を同じ条件で研磨し、研磨前後の膜厚変化を測定し、研磨速度を計算した。また、膜厚測定の結果から、TEOS-プラズマCVD法で作製した酸化珪素

膜及び低圧CVD法で作製した窒化珪素膜は、ウエハ全面にわたって均一の厚みになっていることがわかった。また、水銀灯の光源下での目視観察では絶縁膜表面に傷はみられなかった。

【0025】(生分解性の評価) 添加剤の生分解性の評価はJIS K 6950に準じて行った。ビュレットを備えたガラス製の培養瓶(300ml)に活性汚泥懸濁液200ml、無機塩液0.8ml(K_2HPO_4 :0.46%、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$:1.16%、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$:0.05%、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$:0.01%、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$:0.005%、 NH_4Cl :0.1%)、サンプル液約1mlを加え、恒温装置を備えたBOD測定装置を用いて、25℃にて分解試験を行った。約28日間、BOD(生物化学的酸素消費量)を経時的に測定した。大気圧の変動によるBOD値の変化を補正するため空試験値を差し*

*引いた値を真のBOD値とした。生分解度は(真のBOD値)÷(理論的酸素消費量)×100として算出した。

【0026】実施例及び比較例

表1に示すように、酸化セリウムスラリーと添加液を調製してCMP研磨剤を作製し、絶縁膜層を研磨した。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明によるCMP研磨剤に含まれる添加剤の生分解性は良好で、廃液処理が容易なことが分る。また、本発明のCMP研磨剤及び基板の研磨方法を用いることによって、基板を傷なく、研磨することが可能で、かつ、酸化珪素膜研磨速度/窒化珪素膜研磨速度の比を10以上にするCMP研磨剤、及びこれらCMP研磨剤を使用した基板の研磨方法が得られることが分る。

【0027】

【表1】

	実施例	比較例
添加液:500g	*リチウムリチウム 分子量:5,000 濃度:1.0%	*リチウムリチウム (アクリル酸/アクリル酸ナトリウム=3/1) 分子量:1万 濃度:1.0%
TEOS-プラズマCVD- 酸化珪素膜研磨速度 (nm/min)	150	200
低圧-CVD-窒化珪素膜 研磨速度 (nm/min)	5	4
研磨速度比 (酸化珪素膜研磨速度/ 窒化珪素膜研磨速度)	30	50
研磨傷	なし	なし
28日後の添加剤の 成分分解率	25%	0%

【0028】

【発明の効果】請求項1記載のCMP研磨剤は廃液処理が容易で、半導体素子製造技術に使用される研磨方法に好適に使用される。請求項2記載のCMP研磨剤は、請求項1記載の効果を奏し、さらに、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に研磨することが可能となる。請求項3記載のCMP研磨剤は、さらに保存安定性を改

良した点が優れる。請求項4記載のCMP研磨剤は、さらに酸化珪素絶縁膜研磨速度と窒化珪素絶縁膜研磨速度の比を10以上にする点でシャロー・トレンチ分離に好適である。請求項5記載の基板の研磨方法は、基板の被研磨面を、傷なく、研磨することに優れ、半導体素子製造技術に使用される研磨方法に好適に使用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 21/304

識別記号

622

F I

H01L 21/304

タームコード(参考)

622 D

(72) 発明者 吉田 誠人

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

Fターム(参考) 3C058 AA07 AA09 AA11 AA12 AB01
AB04 CB02 CB03 CB06 CB10
DA02 DA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.